

10/519399
BT15 PCT/PTO 04 JAN 2005

DOCKET NO.: 263048US0XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hideharu IWASAKI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/08464

INTERNATIONAL FILING DATE: July 3, 2003

FOR: ACTIVATED CARBON, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, POLARIZING ELECTRODE AND ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

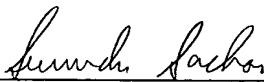
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-221793	30 July 2002
Japan	2002-221796	30 July 2002
Japan	2002-263684	10 September 2002
Japan	2002-263708	10 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/08464. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PCT/JPO3/C8464

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2002年 9月10日

REC'D 22 AUG 2003
WIPO PCT

出願番号
Application Number:

特願2002-263708

[ST. 10/C] : [JP 2002-263708]

出願人
Applicant(s):

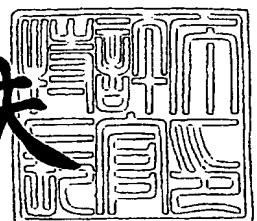
クラレケミカル株式会社
本田技研工業株式会社
鹿島石油株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 K01623NP00
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C01B 31/08
B03B 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
【氏名】 岩崎 秀治

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株式会社内
【氏名】 人見 充則

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株式会社内
【氏名】 西村 修志

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
【氏名】 藤野 健

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 鹿島石油株式会社内
【氏名】 河淵 祐二

【特許出願人】

【識別番号】 390001177
【氏名又は名称】 クラレケミカル株式会社
【代表者】 佐藤 正見

【特許出願人】

【識別番号】 000005326
【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社
【代表者】 吉野 浩行

【特許出願人】

【識別番号】 000181343

【氏名又は名称】 鹿島石油株式会社

【代表者】 高橋 雅博

【代理人】

【識別番号】 100095588

【弁理士】

【氏名又は名称】 田治米 登

【代理人】

【識別番号】 100094422

【弁理士】

【氏名又は名称】 田治米 恵子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009977

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0209335

【包括委任状番号】 0209334

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性炭、その製造方法、分極性電極および電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質材料をアルカリ金属水酸化物を用いてアルカリ賦活処理して得られた活性炭であって、重金属の含有量が20 ppm以下且つアルカリ金属の含有量が200 ppm以下であることを特徴とする活性炭。

【請求項2】 該アルカリ金属が、ナトリウムおよび／またはカリウムである請求項1記載の活性炭。

【請求項3】 該重金属が、ニッケル、鉄、亜鉛および銅の少なくとも1種である請求項1記載の活性炭。

【請求項4】 炭素質材料をアルカリ金属水酸化物を用いてアルカリ賦活処理し、得られた賦活処理物を、熱水、熱塩酸、および水で洗浄することにより活性炭を得ることを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項5】 該アルカリ金属水酸化物が、水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウムである請求項4記載の活性炭の製造方法。

【請求項6】 該熱水の温度が、30～95℃である請求項4記載の活性炭の製造方法。

【請求項7】 該熱塩酸の温度が、60～90℃である請求項4記載の活性炭の製造方法。

【請求項8】 該熱塩酸の濃度が、0.5～3規定である請求項4記載の活性炭の製造方法。

【請求項9】 請求項1～3のいずれかに記載の活性炭と、少なくともバインダーおよび導電性材料を混合して成形してなる分極性電極。

【請求項10】 請求項9記載の分極性電極を用いた電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性炭およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、炭素質材料をアルカリ金属水酸化物を用いてアルカリ賦活処理して得られた活性炭であって、重金属の含有量が20 ppm以下且つアルカリ金属の含有量が200 ppm以下の活性炭およびその製造方法に関する。本発明の活性炭は、重金属およびアルカリ金属の含有量が少ないので、電気デバイス向け、特に二次電池や電気二重層キャパシタ用の電極として好適である。

【0002】

【従来の技術】

近年、バックアップ電源、補助電源などとして電気二重層キャパシタが注目を集めしており、活性炭の電気二重層キャパシタ用の電極としての性能に着目した開発が広くなされている。活性炭を分極性電極として使用した電気二重層キャパシタは静電容量に優れるため、エレクトロニクス分野の発展と共に、電気デバイス電極用途などの需要も急成長している。さらに、最近では、従来のメモリーバッカアップ電源等の小型化に加え、モーター等の補助電源に使われるような大容量製品の開発なども行われている。

【0003】

従来、このような目的に使用される一般的な活性炭としては、炭素質材料を、賦活助剤としてアルカリ金属水酸化物を用いてアルカリ賦活処理し、得られた賦活処理物を、水洗し、塩酸、硝酸、硫酸などの鉱酸で洗浄し、更に水洗し、乾燥して製造されたものが挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、賦活助剤であるアルカリ金属水酸化物は強酸化性であるため、賦活処理時に賦活用の加熱炉体の腐食が起こり、賦活処理物に重金属が混入してしまい、そのような賦活処理物を塩酸や硝酸で洗浄したとしても、重金属が完全に除去された活性炭を製造することは極めて困難であるという問題があった。重金属が混入したままの活性炭を、電子デバイス、例えば、電気二重層キャパシタの分極性電極の原材料として使用すると、重金属の還元析出によって電気二重層キャパシタのセパレータ上にデンドライト化した重金属粒子が形成され、ショ一

トなどの障害を起こしたり、集電体に穴をあけたりなどの問題が発生する場合がある。また、賦活剤として使用したアルカリ金属水酸化物に由来するアルカリ金属が活性炭に残存する場合があり、そのような活性炭を電気二重層キャパシタの分極性電極の原材料として使用すると、漏れ電流が大きくなり、充電効率が低下し、エネルギー効率が悪くなる（換言すれば、自己放電保持率が低くなる）という問題もあった。更に、生産性という観点から見ると、非常に歩留まりが低いことも問題であった。

【0005】

本発明の目的は、活性炭を電子デバイスの原材料として使用した場合に、活性炭中に混入している重金属のデンドライト化によるショートなどの障害を起こし難く、また、高い自己放電保持率を示し、歩留まり良く製造可能な活性炭を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述した従来の技術における問題が、活性炭に含まれている重金属並びにアルカリ金属のそれぞれの含有量が多すぎる点に起因しており、そのため上述の問題を生じないようにするために、活性炭の重金属並びにアルカリ金属のそれぞれの含有量を特定の数値以下に調整することが有効であることを見出した。また、本発明者らは、活性炭における重金属並びにアルカリ金属の含有量が多すぎる理由が、賦活処理物を洗浄する水や鉛酸の温度が室温以下であるために、活性炭と親和性が高く、比較的、鉛酸との反応性の低い水酸化物などのようない形で残存する重金属（例えば、水酸化ニッケル、水酸化鉄、水酸化亜鉛、水酸化銅等）やアルカリ金属を除去することが困難であり、そのような重金属やアルカリ金属が活性炭に多量に残留してしまう点に起因しており、一方、賦活処理物を、熱水で洗浄することによりアルカリ金属（水酸化物、炭酸化物など）を効率良く除去でき、また、熱塩酸で洗浄することにより重金属（水酸化物など）を効率良く除去できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

即ち、本発明は、炭素質材料をアルカリ金属水酸化物を用いてアルカリ賦活処

理して得られた活性炭であって、重金属の含有量が20 ppm以下且つアルカリ金属の含有量が200 ppm以下であることを特徴とする活性炭を提供する。

【0008】

また、本発明は、炭素質材料をアルカリ金属水酸化物を用いてアルカリ賦活処理し、得られた賦活処理物を、熱水、熱塩酸、および水で洗浄することにより活性炭を得ることを特徴とする活性炭の製造方法を提供する。

【0009】

更に、本発明は、上述の活性炭と、少なくともバインダーおよび導電性材料を混合して成形してなる分極性電極を提供し、また、かかる分極性電極を組み込んだ電気二重層キャパシタを提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の活性炭は、炭素質材料をアルカリ賦活処理して得られたものである。ここで、本発明の活性炭は、重金属の含有量が20 ppm以下且つアルカリ金属の含有量が200 ppm以下となっている。これは、重金属の含有量が20 ppmを超えると、活性炭を電子デバイスの原材料として使用した場合、重金属が電子デバイス中に析出して、ショートなどの障害を起こしたり、自己放電保持率が低下したりするからである。また、アルカリ金属の含有量が200 ppmを超えると、漏れ電流が大きくなり、充電効率が低下し、エネルギー効率が悪くなったり、自己放電保持率が低くなるからである。

【0011】

本発明において、活性炭に含有される重金属種としては、ニッケル、鉄、亜鉛、銅等が挙げられる。これらの中でも、通常、含有量が多いのは、ニッケル、鉄、亜鉛および銅の少なくとも1種であり、これらの含有量をコントロールすることが重要となる。特に、ニッケルを15 ppm以下、鉄を2 ppm以下、亜鉛を1 ppm以下、銅を0.1 ppm以下にコントロールすることが好ましい。なお、これらの重金属は、活性炭中に通常は酸化物、水酸化物、塩化物等として存在している。

【0012】

活性炭中の重金属の含有量は、誘導結合型プラズマ発光分析（ICP）によって測定することができる。

【0013】

また、本発明において、活性炭に含有されうるアルカリ金属種としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムが挙げられる。通常、含有量が多いのは、ナトリウムおよび／またはカリウムであるので、これらの含有量をコントロールすることが重要となる。また、アルカリ金属は、活性炭中に金属アルカリとして存在する場合もあると考えられるが、通常は酸化物、水酸化物、塩化物、炭酸化物等として存在している。

【0014】

活性炭中のアルカリ金属の含有量は、原子吸光分析によって測定することができる。

【0015】

本発明の活性炭の重金属の含有量を20ppm以下且つアルカリ金属の含有量を200ppm以下とする手段としては、室温程度のイオン交換水や強酸性水溶液等で洗浄を繰り返すことが挙げられるが、好ましくは、後述する、熱水、熱塩酸で洗浄することを特徴とする本発明の活性炭の製造方法を適用することが挙げられる。

【0016】

本発明に使用する炭素質材料としては、賦活することによって活性炭を形成するものであればとくに制限はなく、植物系、鉱物系、天然素材及び合成素材などから広く選択することができる。具体的には、植物系の炭素質材料として、木材、木炭、ヤシ殻などの果実殻、鉱物系の炭素質材料として、石油系及び／又は石炭系ピッチ、コークス、天然素材として、木綿、麻などの天然纖維、レーヨン、ビスコースレーヨンなどの再生纖維、アセテート、トリアセテートなどの半合成纖維、合成素材として、ナイロンなどのポリアミド系、ビニロンなどのポリビニルアルコール系、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系、ポリウレタン、フェノール系樹脂などを例示することができる。

【0017】

好ましい炭素質材料としては、易黒鉛系の炭素質材料、例えば、コークス、石油ピッチ、メソフェーズピッチ、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリアクリロニトリルなどを出発原料とするものが挙げられる。

【0018】

中でも、炭素質材料としては、メソフェーズピッチ系炭素繊維が好ましく、メソフェーズピッチ系炭素繊維としては、導電性に優れる点から光学的異方性相を50体積%以上、好ましくは80体積%以上含有するピッチが望ましい。

【0019】

ここで、メソフェーズピッチ系炭素繊維は、合成メソフェーズピッチ、石油または石炭由来の天然メソフェーズピッチのいずれかの材料を、溶融紡糸した後に不融化処理し、更に炭化処理したものである。賦活時の操作性、得られた活性炭の静電容量を考慮して、合成メソフェーズピッチを使用するのが好ましい。ここで、不融化処理は、溶融紡糸したピッチ繊維の形態を保持したまま賦活（加熱）処理するために必要な処理であり、通常、溶融紡糸したピッチ繊維を、酸素を1～15重量%含む空気などの酸化性雰囲気中で100～350℃程度に加熱する処理である。不融化処理に続く炭化処理は、不融化処理物を不活性ガス雰囲気中で加熱することにより不融化処理物を炭化する処理である。加熱温度は、低過ぎると活性炭構造が未発達のため過賦活になり、密度が低下し過ぎる傾向があり、また高すぎると、原料ピッチの結晶化が進行し過ぎて賦活が進行し難くなるので、好ましくは500～1000℃、より好ましくは600～900℃である。

【0020】

本発明において、炭素質材料は好ましくは粉碎して使用されるが、アルカリ金属水酸化物とよく混合し、後述する賦活処理を有効に進めるため、長軸方向の最大長さが500μm以下のものを使用することが好ましく、200μm以下のものを使用することがより好ましい。長軸方向の最大長さは、例えば、無作為に抽出した炭素質材料の粉碎物を電子顕微鏡写真を観察することによって確認することができる。粉碎はコーンクラッシャー、ダブルロールクラッシャー、ディスククラッシャー、ロータリークラッシャー、ボールミル、遠心ローラミル、リングロールミル、遠心ボールミルなど公知の粉碎機で行うことができる。

【0021】

本発明におけるアルカリ賦活処理としては、賦活助剤としてアルカリ金属水酸化物を使用する以外は特に限定されず、従来公知のアルカリ賦活処理を適用することができる。

【0022】

以上、説明した本発明の活性炭は、以下に説明する本発明の活性炭の製造方法により好ましく製造することができる。

【0023】

即ち、本発明の活性炭の製造方法は、炭素質材料をアルカリ賦活処理し、得られた賦活処理物を、熱水、熱塩酸、および水で洗浄することにより活性炭を得る方法である。ここで、熱水に対するアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩等のアルカリ金属化合物の溶解度は水に対する溶解度よりも格段と向上する。また、熱塩酸に対する重金属の反応性は、室温程度の塩酸に対する反応性よりも格段と向上するので、賦活処理物を熱塩酸で洗浄することにより、賦活処理物の中に含まれている重金属を容易に易水溶性の塩化物とすることができます。従って、賦活処理物を熱水で洗浄し、続いて熱塩酸で洗浄することにより活性炭に残存する重金属の含有量を20 ppm以下とし且つアルカリ金属の含有量を200 ppm以下とすることができます。また、本発明の製造方法においては、洗浄用の水並びに塩酸を加熱できるようにすればいいので、従来のアルカリ賦活処理施設に大きな改変を加えることなく、高い歩留まりで活性炭を製造することができる。

【0024】

本発明の製造方法においては、まず、炭素質材料をアルカリ賦活処理し、賦活処理物を得る。ここで、アルカリ賦活処理は、炭素質材料を賦活助剤であるアルカリ金属水酸化物と常法により混合し、得られた混合物を、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で加熱により賦活するものである。

【0025】

賦活助剤であるアルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが挙げられるが、中でも大きな静電容量を示す活性炭を得るために水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを使用することが好

ましい。これらは、単独で使用しても、混合して使用してもよい。また、粉末形態や濃厚水溶液の形態で使用することもできる。

【0026】

炭素質材料に対するアルカリ金属水酸化物の使用量に関し、後者が少なすぎると賦活操作が均一かつ十分に行われ難くなり、目的とする活性炭の性質にばらつきが生じることがあり、逆に多すぎると、経済的でないだけではなく、賦活が進行しすぎる恐れがあり、重量当たりの静電容量が増加する傾向にはあるものの、体積当たりの静電容量が低下し、電気二重層キャパシタ用電極とした場合に、寿命と安定性とを大きく損なうおそれがある。従って、炭素質材料に対するアルカリ金属水酸化物の使用量は、炭素質材料100重量部に対し、経済性、操作性、安全性を考慮し、好ましくは30～500重量部、より好ましくは50～300重量部である。

【0027】

アルカリ金属水酸化物と混合した炭素質材料を賦活するための加熱温度条件に関し、加熱温度が低過ぎると賦活が十分でなく、高過ぎると得られる活性炭の結晶化が進行し、電気二重層キャパシタの電極として使用したときに静電容量が低下するだけでなく、使用するアルカリ金属水酸化物から発生するアルカリ金属による危険性が増し、しかも、賦活炉にアルカリ金属に高い耐性を有するニッケルを基盤とする素材を使用しても、金属の結晶化に伴う粒界腐食が助長され、活性炭中への重金属粒子の混入が著しく増大する。従って、賦活するための加熱温度（賦活温度）としては、好ましくは400℃～1000℃、より好ましくは450℃～900℃であり、熱量に伴う経済性を考慮すると、特に好ましくは470℃～850℃である。

【0028】

賦活温度までの昇温速度としては、前述した粒界結晶化の問題を考慮して、急激な昇温を避け、好ましくは0.2℃～10℃/分、より好ましくは0.3～8℃/分である。

【0029】

賦活温度における保持時間は、活性炭に熱量が十分伝わる時間であれば特に制

限されるものではないが、通常30分～5時間、保持と共に結晶化の進行を考慮すると、45分～4時間である。

【0030】

賦活温度からの冷却速度は賦活炉体の粒界結晶化を避ける意味で重要である。即ち、急激な冷却は金属結晶化を助長するため、冷却速度としては、好ましくは1～50℃／分、より好ましくは1～30℃／分である。

【0031】

本発明においては、炭素質材料のアルカリ賦活処理により得られた賦活処理物を、まず熱水で洗浄（熱水洗浄）し、熱塩酸で洗浄（熱塩酸洗浄）し、そして水で洗浄（水洗浄）する。ここで、熱水洗浄によって、賦活処理物中に残存するアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩などを効率良く除去することができる。また、熱水洗浄は、続く熱塩酸洗浄において、酸性水溶液と反応しうる物質を除去することができ、熱塩酸の効果を高めるだけでなく、酸性水溶液の使用量を低減させることができる。熱水の温度や使用量は限定されるものではないが、温度は好ましくは30℃～95℃、より好ましくは60～90℃であり、その使用量は、賦活処理物に対して、3～50重量倍、洗浄の効率、反応器の容積効率を考慮して、5～45重量倍で使用される。

【0032】

次に、熱水洗浄した賦活処理物を熱塩酸で洗浄する。塩酸の濃度としては、低すぎると重金属の不動体化を引き起こすことにより除去効率が低下することがあり、高すぎると処理される活性炭が塩素化されるので、0.5～3規定の範囲で実施するのが好ましい。また、熱塩酸の使用温度としては、低すぎると一部酸化物化した重金属の除去性が低くなるだけでなく、水酸化物、炭酸塩化している重金属の不動体化を促進し、金属の除去効率が低下することがあり、また、高すぎると塩酸の揮散が激しくなり、塩酸の効率が低下するだけでなく、使用する機器の腐食の問題も大きくなる。したがって、熱塩酸の使用温度は60℃～90℃の範囲が適当である。熱塩酸の量としては、賦活処理物に対して好ましくは3～50重量倍、操作性、経済性を考慮して、より好ましくは4～30重量倍、特に好ましくは5～20重量倍である。

【0033】

次に、熱水洗浄及び熱塩酸洗浄が施された賦活処理物を水で洗浄する。これにより活性炭が得られる。活性炭は、使用する水に含まれる残留金属に影響されやすいので、洗浄水としては、イオン交換水、蒸留水、膜透過水などの清浄な水を使用するのが好ましい。洗浄水の量は、特に制限されるものではないが、塩素イオンが検出されなくなるまで洗浄するのがよい。洗浄する方式にもよるが、通常、活性炭1重量部に対して、1重量部～10000重量部、経済性、操作性を考慮して、1重量部～1000重量部の範囲で使用すればよい。

【0034】

洗浄方式としては、攪拌槽を使用して攪拌洗浄する方式、濾過器を使用して減圧または加圧下で液を流通させて洗浄する方式などが挙げられる。

【0035】

本発明の製造方法において、熱水洗浄、熱塩酸洗浄、水洗浄を実施する際の圧力は特に制限されるものではないが、高すぎると特別な装置を必要とするため、通常、大気圧下～1MPaの圧力、好ましくは大気圧下～0.5MPaの圧力である。

【0036】

以上説明した本発明の製造方法により得られた活性炭は、加熱および／または減圧下で乾燥され、乾燥状態の活性炭となる。

【0037】

以上説明したように製造することができる本発明の活性炭は、特に電気二重層キャパシタ用に適した分極性電極の材料として有用なものとなる。

【0038】

このような分極性電極は、本発明の製造方法により得られた活性炭に、少なくともポリビニリデンフロライド、ポリテトラフルオロエチレン等のバインダー及びカーボンブラックなどの導電性材料を混合し、成型してなるものである。導電性材料を混合することにより、電極の抵抗を低下させることができ、これにより、分極性電極の内部抵抗を下げ、電極体積を小さくするのに有効である。

【0039】

このような電気二重層キャパシタ用に適した分極性電極を製造するには、通常知られた方法を適用することが可能である。例えば、市販されている、ポリビニリデンフロライド、ポリテトラフロロエチレンなどバインダーとして知られた物質やカーボンブラックなどの導電性材料を必要に応じて、数%程度まで加えてよく混練した後、金型に入れて加圧成形したり、圧延してシート化し、必要な形状に打ちぬくことで電極に成形することができる。また、混練物を集電体に塗布して塗布電極としてもよい。電極化の際、必要に応じて、アルコールやN-メチルピロリドンなどの有機化合物や水などの溶剤、分散剤、各種添加物を使用してもよい。また、発明の効果を損なわない範囲で熱を加えることも可能である。

【0040】

以上説明した分極性電極は、図1（断面概略図）に示すような電気二重層キャパシタの電極として有用である。図1のキャパシタを構成する各構成要素は、本発明による分極性電極を使用する以外は、公知の電気二重層キャパシタと同様の構成とことができ、例えば、図中、1及び2はアルミニウムなどからなる集電部材、3及び4は本発明の活性炭からなる分極性電極、5はポリプロピレン不織布などから構成されるセパレータ、6はポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリブチレンなどから構成されるガスケット、7はステンレスなどの素材で構成されるケースを示す。

【0041】

なお、電気二重層キャパシタとして機能させるためには、ケース7内に、テトラエチルアンモニウムテトラフロロボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフロロボレートなど公知の電解質を、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、アセトニトリルなどのニトリル類、 α -メチル- γ -ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルフォルムアミドなどのアミド類などの溶媒に溶解した電解液を封入する必要がある。

【0042】

図1に示した構成の電気二重層キャパシタは、本発明の活性炭を使用しているので、高い自己放電保持率を示す

【0043】**【実施例】**

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0044】**実施例 1**

石油の分解残渣を熱処理して得たメトラー軟化点285℃の光学的異方性ピッチを、幅2mmのスリット中に直径0.2mmの紡糸孔を1000個有するノズルを用いてメルトブロー紡糸し、不融化処理及び炭化処理してメソフェーズピッチ炭素繊維（ペトカマテリアルズ製）を製造した。

【0045】

得られたメソフェーズピッチ炭素繊維を0.02mmに粉碎し、得られた粉碎物100gに95%水酸化カリウム200gを加えて混合し、混合物を窒素導入管及びオフガスラインが装着された直径4インチのニッケル製反応管に仕込んだ。該反応管を円筒型加熱炉にセットし、窒素を100ミリリットル（mL）／分で通流しながら、3.3℃／分の昇温速度で700℃まで昇温し、その温度で1時間保持した。その後、5℃／分の速度で室温まで冷却し、賦活処理物を得た。

【0046】

得られた賦活処理物を、直径3cmの加压ろ過器に充填し、80℃イオン交換水2リットル（L）を使用し、0.2MPaの圧力下で洗浄した。次いで、80℃の1規定塩酸2Lを使用し、圧力0.2MPaで洗浄した。さらに、4Lのイオン交換水を使用し、温度60℃、圧力0.2MPaで洗浄し、活性炭を得た。得られた活性炭を100℃で3時間加熱し、続いて、0.1MPaの圧力で8時間加熱し、減圧下で乾燥することにより乾燥状態の活性炭を得た。

【0047】**実施例 2**

実施例1において、1規定塩酸に代えて2規定塩酸を使用した以外は実施例1と同様の操作により、活性炭を製造した。

【0048】**実施例 3**

実施例1において、80℃のイオン交換水の使用量を2Lから1Lとした以外は実施例1と同様の操作により、活性炭を製造した。

【0049】

比較例1

実施例1において、80℃の1規定塩酸による洗浄を20℃で行った以外は実施例1と同様の操作により、活性炭を製造した。

【0050】

比較例2

実施例1において、1規定塩酸に代えて4規定塩酸を使用した以外は実施例1と同様の操作により、活性炭を製造した。

【0051】

比較例3

実施例1において、80℃のイオン交換水洗浄を20℃で行った以外は実施例1と同様の操作により、活性炭を製造した。

【0052】

(評価)

得られた実施例1～3、比較例1～3のそれぞれの活性炭0.2gを硝酸240mL、次いで過塩素酸20mLで湿式分解し、ICP発光法によって、残存するニッケルを含む重金属の含有量を定量し、また原子吸光分析によって、残存するカリウム金属を含むアルカリ金属の含有量を測定した。結果を表1に示す。

【0053】

また、得られた実施例1～3、比較例1～3のそれぞれの活性炭81重量%、導電性カーボンブラック（電化ブラック、電気化学工業社）9重量%およびポリテトラフルオロエチレン（テフロン（登録商標）6J、三井・デュポンケミカル社）10重量%からなる混合物を混練した。得られた混練物を、ロール圧延によって厚さ200μmのシートに成形し、打ち抜き器を用いて直径11mmの円形に打ち抜いた後、減圧下、200℃で乾燥してシート状の分極性電極を作製した。

【0054】

得られた分極性電極を、露点-80℃以下のグローボックス中で、図1に示すように、ステンレスケースに、集電部材、分極性電極シート、ポリプロピレン不織布、分極性電極シート、集電部材をこの順に積層した後、1モルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含有するプロピレンカーボネート溶液を分極性電極に含浸せしめ、ポリプロピレン製の絶縁ガスケットを用いて、ステンレスケースの上蓋にかしめ封印することにより電気二重層キャパシタを作製した。

【0055】

得られた電気二重層キャパシタについて、日置電機製電気二重層キャパシタ評価装置を使用して、室温下、到達電圧2.7Vまで、電極面積あたり 4 mA/cm^2 で定電流充電し、続いて充電電流が 1 mA/cm^2 となるまで2.7Vの定電圧で補充電し、補充電完了後に 2 mA/cm^2 で定電流放電を行い、初期の静電容量を求めた。この充放電サイクルを50回行った後、再び、室温下、到達電圧2.7Vまで、電極表面積あたり 4 mA/cm^2 で定電流充電し、充電電流が 1 mA/cm^2 となるまで2.7Vの定電圧で補充電し、補充電完了後に50時間開放放置した後、 2 mA/cm^2 で定電流放電を行い、放置後の静電容量を求めた。そして放置後静電容量を先に求めた初期静電容量で除することにより自己放電保持率(%)を求めた。得られた結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
Ni含有量 (ppm)	7	4	11	18	21	12
重金属含有量 (ppm)	14	13	13	21	22	18
K含有量 (ppm)	82	91	181	183	123	272
アルカリ金属含有量 (ppm)	83	92	182	184	124	273
初期静電容量 (F/cc)	33.2	33.7	33.4	32.8	34.2	33.1
放置後静電容量 (F/cc)	32.1	32.7	31.8	22.5	19.6	26.8
自己放電保持率 (%)	96.6	97.0	95.3	68.5	57.3	81.2

【0057】

表1から分かるように、重金属含有量が20ppm以下且つアルカリ金属含有量が200ppm以下の実施例1～3の活性炭から作製された電気二重層キャパシタは、自己放電保持率が90%以上の値を示しており、電気二重層キャパシタとして優れた性能を示した。

【0058】

一方、アルカリ金属含有量が200ppmを超えないが重金属含有量が20ppmを超える比較例1～2、並びに重金属含有量が20ppmを超えないがアルカリ金属含有量が200ppmを超える比較例3の活性炭から作製された電気二重層キャパシタは、自己放電保持率が90%未満であり、電気二重層キャパシタとして十分な性能ではなかった。

【0059】

【発明の効果】

本発明の活性炭は、重金属の含有量が20ppm以下であり且つアルカリ金属含有量が200ppm以下であるので、電子デバイスの原材料として使用した場合に、重金属の還元析出によるデンドライト化現象を生じさせにくく、ショート

などの障害を起こし難く、また、良好な自己放電保持率を示すので、電気二重層キャパシタなどの電気、電子デバイスの原材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

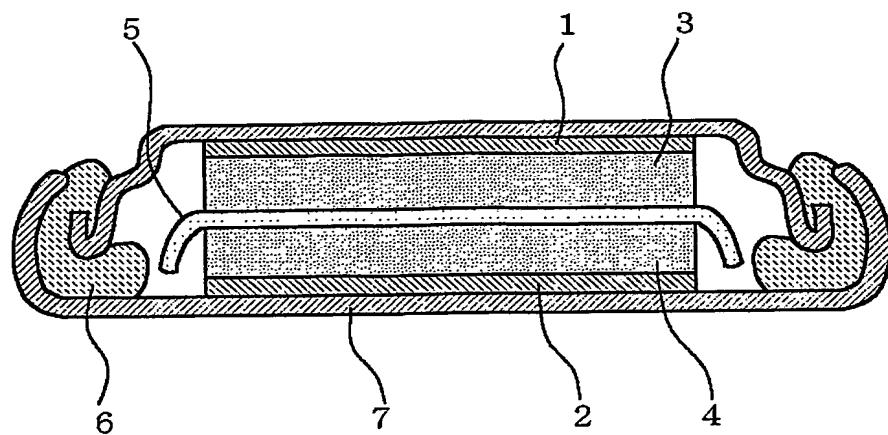
電気二重層キャパシタの一例を示す断面概略図である。

【符号の説明】

1, 2 集電部材、3, 4 分極性電極、5 セパレータ、6 ガスケット、
7 ケース

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 活性炭を電子デバイスの原材料として使用した場合に、活性炭中に混入している重金属のデンドライト化によるショートなどの障害を起こし難く、また、高い自己放電保持率を示し、歩留まり良く製造可能な活性炭を提供する。

【解決手段】 炭素質材料をアルカリ金属水酸化物を用いてアルカリ賦活処理して得られる活性炭の重金属の含有量を20 ppm以下且つアルカリ金属の含有量を200 ppm以下とする。このような活性炭は、炭素質材料模様をアルカリ賦活処理して得られた賦活処理物を、熱水、熱塩酸および水で洗浄することによって製造できる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-263708
受付番号	50201351426
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 9月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月10日
【特許出願人】	
【識別番号】	390001177
【住所又は居所】	岡山県備前市鶴海4342
【氏名又は名称】	クラレケミカル株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	000005326
【住所又は居所】	東京都港区南青山二丁目1番1号
【氏名又は名称】	本田技研工業株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	000181343
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
【氏名又は名称】	鹿島石油株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100095588
【住所又は居所】	神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所
【氏名又は名称】	田治米 登
【代理人】	
【識別番号】	100094422
【住所又は居所】	神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所
【氏名又は名称】	田治米 恵子

次頁無

特願2002-263708

出願人履歴情報

識別番号 [390001177]

1. 変更年月日 1990年 9月26日

[変更理由] 新規登録

住所 岡山県備前市鶴海4342
氏名 クラレケミカル株式会社

特願2002-263708

出願人履歴情報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区南青山二丁目1番1号
氏名 本田技研工業株式会社

待願 2002-263708

出願人履歴情報

識別番号 [000181343]

1. 変更年月日 2001年 1月16日

[変更理由]

住所変更

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

鹿島石油株式会社

住 所

氏 名